

高等学校試用教科書

基本有机合成工艺学

上册

天津大学等校合編



中国工业出版社

本书内容选自天津大学、华东化工学院、成都工学院及大连工学院的基本有机合成工艺学讲义,并参考了苏联专家 B. O. 烈赫斯费尔特著“基本有机合成工艺学”。

本书分为上下两册,上册内容包括:基本有机合成的基本原料概论,以烷烃为基础的合成及以烯烃为基础的合成三篇;下册内容包括:以炔烃为基础的合成,以芳烃为基础的合成和以一氧化碳及氢为基础的合成三篇,全书共二十七章,四十几种产品单元。

本书可作为化工系基本有机合成专业的试用教科书。适用于五年制高等工业学校,四年制可以通用。也可作为基本有机合成和高分子方面的技术人员的参考书。

参加本书选编工作的有大连工学院、天津大学、天津化工学院、北京化工学院、北京石油学院、华东化工学院、河北工学院和吉林化工学院等校。

基本有机合成工艺学

上册

天津大学等校合编

*

中国工业出版社出版(北京修睦阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

五三六工厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092\frac{1}{16}$ ·印张 $115\frac{1}{8}$ ·字数277,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4,537·定价(10—6)1.40元

统一书号:15165·80(化工—5)

緒 論

基本有机合成工业是有机化学工业中最重要的部門之一，它的任务是：利用最简单而便宜的可大量供应的原料(例如煤、石油和天然气等)通过各种化学方法，合成一系列重要的有机产品，主要是最基本的脂肪族烃类、卤代物、醇类、醛类、酮类、羧酸及其衍生物、含氮或其他元素化合物，以及部分芳香和脂环族化合物等。其中某些产品本身即为成品，具有独立用途而直接得到应用，例如作为制取油漆和涂料、提取脂肪、抽提放射性元素及其他工业部門中大量应用的溶剂、萃取剂以及抗冻剂、冷冻剂、增塑剂、潤滑剂和洗滌剂等。更大量的产品是作为原料，经过进一步加工可得到更有价值的有机产品，其中最主要的是高分子合成材料——合成橡胶、塑料、合成纤维、成膜物质和离子交换树脂等。在现代，这些合成材料，不只单纯作为天然材料的代用品以大量供给国民经济各部門的需要，而且在某些性能方面比天然材料更为优越。只有充分发展基本有机合成工业，才能为大力发展合成材料工业提供充分的物质基础。

因此，基本有机合成工业同国民经济各部門間的关系愈来愈密切，已成为一支不可缺少的强大的工业体系，它的成长与壮大，为农业、工业、交通运输业等，尤其是有机化学工业的发展提供了物质条件。同时，在我国贯彻国民经济的发展以农业为基础、以工业为主导的方针指导下，基本有机合成工业对支援农业也起着重大的作用，不仅为农业“四化”所使用的合成材料(橡胶、塑料制品)以及杀虫剂、除莠剂和植物生长刺激素等提供原料；而且，更有深远意义的是，基本有机合成工业还可以代替农业为国民经济部門提供各种原料，减少了农作物，特别是食用作物的消耗(例如以合成酒精代替粮食发酵制造酒精)，从而节省了粮食和可食用的油类，有助于不断改善人民的生活。最后，基本有机合成工业还为国防及尖端技术部門提供急迫需要的新产品(例如特种溶剂、高能燃料及特殊性能的合成材料等)。因此，基本有机合成工业的发展状况在一定程度上可反映出—个国家的工农业水平、国防力量及科学技术发达的程度。

在自然界中，蕴藏着大量丰富的煤、石油、天然气等天然资源，以往大部分仅当作燃料烧掉，未能获得充分利用，这是一种极大的浪费。随着科学技术的进步和生产的发展，日益要求把这些资源有效地加以综合利用，这就更加促进了基本有机合成工业的发展。

近年来，基本有机合成工业有了飞跃的发展，这一点还可以从全世界基本有机合成产品的总产量的增长情况表现出：

年 代	1925	1937	1950	1955	1957
产量(万吨)	40	200	900~1000	1200~1300	1500~1800

在社会主义国家里，基本有机合成工业一向被列为重要的工业部門，而且在以很快的速度发展。

在我国，发展基本有机合成工业，更具有其显著的意义。我国是一个人口众多，幅员广阔的大国，蕴藏着丰富的天然资源。我国是煤儲藏量最大的国家之一，又拥有丰富的石油气和天然气，广大农村也可提供各种农副产品。这些资源的特点是数量大、品种多和分布

广。这就为工业生产提供了多种原料来源,也决定了这门工业的多种生产路线及多种工艺技术,为高速度发展我国基本有机合成工业提供了雄厚的物质基础和创造了极为有利的条件。

但是,在旧中国,由于帝国主义、封建主义和官僚资本主义的压榨和掠夺,基本有机合成工业几乎是一个空白点。

新中国成立后,党和政府一贯重视基本有机合成工业的发展。早在第一个五年计划期间,就为这门工业的建立进行了一系列的准备工作,随着社会主义建设高速度发展的迫切需要,在第二个五年计划期间,发展了基本有机合成工业的生产;在建立专业研究机构及大量培养本专业的技术人材方面也获得了很大成就。

在党的总路线的光辉照耀下,全国人民为迅速改变“一穷二白”的落后面貌,树雄心,立壮志,自力更生,发奋图强,在基本有机合成工业中,坚持执行了一整套“两条腿走路”的方针,并在生产中开展了技术革新和技术革命运动,获得了生产上的持续大跃进,克服了许多困难,写下了我国基本有机合成工业史上新的一页,给今后进一步发展基本有机合成工业打下了基础。

基本有机合成工业的特点是产品的适应性强,用途广而所用原料又都是很容易得到的,因此它的生产具有很大的经济意义。它的产品品种多,生产方法和工艺流程也较复杂,同时生产多在特殊的设备内进行,例如许多反应要在高温、高压、低温、真空及一定的催化剂存在下进行,因此基本有机合成工业生产,对技术的要求是较高的。由于所用原料和所得产物大部分是易燃、易爆和有毒物质,对防火保安、操作方法、工艺流程和设备等都有特殊要求。由于大部分反应的副产物多,使产物中组成复杂,产品的分离往往要采用特殊的蒸馏、萃取、超吸附等先进化工技术,因此基本有机合成部门又是现代先进技术和化工过程的理论研究与应用的中心。

“基本有机合成工艺学”综合地运用了各种基础理论和专业知识,针对重要的典型产品,探讨其反应机理,各种外界因素对反应进行的方向和程度的影响,并根据这些因素来选择最佳的反应条件。在书中讨论了各种工艺流程及流程的组织原则,生产设备和这些设备的特点。在讨论中,对生产同一产品的各种可能的途径、方案,作了较全面的比较。通过对本书的学习,使学生从中了解和掌握基本有机合成工业生产的各种工艺技术、发展过程及今后发展方向。在学习本书时,不仅要很好地应用和引证已学的理论知识,也要很好地把理论知识与生产实践密切结合起来。

目 录

緒 論.....	5
----------	---

第一篇 基本原料概論

第一章 生产基本有机合成产品的原料.....	7	第二章 烃类气体的精制与分离.....	26
第一节 煤及其加工.....	7	第一节 气体的精制与干燥.....	26
一、煤的焦化与半焦化.....	7	一、脱硫及脱二氧化碳.....	26
二、煤的气化.....	9	二、烃类气体混合物的干燥.....	29
三、煤和焦油的加氢.....	10	第二节 烃类气体混合物的分离.....	32
四、煤与石灰熔融生产碳化钙.....	11	一、精馏法.....	32
第二节 石油及其加工.....	13	二、吸收法.....	35
第三节 天然气及其加工.....	20	三、吸附法.....	37
第四节 农副产物的综合利用.....	21	四、各种气体分离方法的比較.....	40

第二篇 以烷烃为基础的合成

第三章 烷烃的卤化产品.....	42	二、四氯乙烯的生产.....	61
第一节 烷烃氯化的一般問題.....	43	第四章 烷烃的氧化产品.....	62
一、热氯化.....	44	第一节 烷烃氧化的机理及某些規律.....	62
二、光氯化.....	45	第二节 甲烷直接氧化制甲醛.....	65
三、催化氯化.....	47	第三节 其它烷烃的氧化产品.....	71
第二节 甲烷氯衍生物的生产.....	48	一、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷的氧化.....	71
一、甲烷的綜合氯化.....	49	二、高級脂肪酸的生产.....	73
二、甲烷直接氯化生产四氯化碳.....	54	第五章 氢氰酸的生产.....	78
第三节 烃类氯衍生物的生产.....	56	第六章 低級烷烃的硝化.....	85
一、氯甲烷的生产.....	59		

第三篇 以烯烃为基础的合成

第七章 烯烃的生产.....	92	一、乙醛加氢生产乙醇.....	115
第一节 乙烷和丙烷热解生产乙烯.....	98	二、乙醇氧化生产乙醇.....	116
第二节 乙醇脱水生产乙烯.....	101	三、乙醚水合生产乙醇.....	117
第三节 从 C_4 馏分中分离异丁烯.....	102	第九章 丁二烯及异戊二烯的生产.....	117
第八章 乙烯水合生产乙醇.....	104	第一节 丁二烯的生产.....	117
第一节 乙烯間接水合生产乙醇.....	105	一、由列別捷夫法用乙醇合成丁二烯.....	119
第二节 乙烯直接水合生产乙醇.....	110	二、由丁烷和丁烯脱氢合成丁二烯.....	127
第三节 其它方法生产乙醇.....	115	三、由乙炔合成丁二烯.....	143

05357

第二节 异戊二烯的生产	147
-------------------	-----

一、蒽烯裂化	148
--------------	-----

二、法伏尔斯基法	148
----------------	-----

三、异丁烯与甲醛缩合	150
------------------	-----

四、异戊烷和异戊烯的脱氢	150
--------------------	-----

第十章 氯乙醇、环氧乙烷及乙二醇的生产	151
---------------------------	-----

第一节 氯乙醇的生产	151
------------------	-----

第二节 环氧乙烷的生产	155
-------------------	-----

一、由氯乙醇生产环氧乙烷	157
--------------------	-----

二、乙烯直接氧化生产环氧乙烷	159
----------------------	-----

第三节 乙二醇的生产	165
------------------	-----

一、氯乙醇水解生产乙二醇	166
--------------------	-----

二、环氧乙烷水合生产乙二醇	167
---------------------	-----

三、由二氯乙烷水解生产乙二醇	170
----------------------	-----

第十一章 烯烴的氯化及甘油的生产	171
------------------------	-----

第一节 烯烴氯化的一般规律	171
---------------------	-----

第二节 二氯乙烷的生产	173
-------------------	-----

第三节 氯丙烯的生产	175
------------------	-----

第四节 甘油的生产	177
-----------------	-----

第十二章 烯烴的调节聚合反应	181
----------------------	-----

第一节 调节聚合反应的基本原理	181
-----------------------	-----

第二节 乙烯与四氯化碳的调节聚合反应及其应用	182
------------------------------	-----

81.14

131

21

高等学校試用教科書



基本有机合成工艺学

上册

天津大学等校合編

中国工业出版社

本书内容选自天津大学、华东化工学院、成都工学院及大连工学院的基本有机合成工艺学讲义,并参考了苏联专家B. O. 烈赫斯费尔特著“基本有机合成工艺学”。

本书分为上下两册,上册内容包括:基本有机合成的基本原料概论,以烷烃为基础的合成及以烯烃为基础的合成三篇;下册内容包括:以炔烃为基础的合成,以芳烃为基础的合成和以一氧化碳及氢为基础的合成三篇,全书共二十七章,四十几种产品单元。

本书可作为化工系基本有机合成专业的试用教科书。适用于五年制高等工业学校,四年制可以通用。也可作为基本有机合成和高分子方面的技术人员的参考书。

参加本书选编工作的有大连工学院、天津大学、天津化工学院、北京化工学院、北京石油学院、华东化工学院、河北工学院和吉林化工学院等校。

基本有机合成工艺学

上册

天津大学等校合编

*

中国工业出版社出版(北京修睦阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

五三六工厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张 $115 \frac{1}{8}$ ·字数277,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4,537·定价(10—6)1.40元

统一书号:15165·80(化工—5)

目 录

緒 論.....	5
----------	---

第一篇 基本原料概論

第一章 生产基本有机合成产品的原料.....	7	第二章 烃类气体的精制与分离.....	26
第一节 煤及其加工.....	7	第一节 气体的精制与干燥.....	26
一、煤的焦化与半焦化.....	7	一、脱硫及脱二氧化碳.....	26
二、煤的气化.....	9	二、烃类气体混合物的干燥.....	29
三、煤和焦油的加氢.....	10	第二节 烃类气体混合物的分离.....	32
四、煤与石灰熔融生产碳化钙.....	11	一、精馏法.....	32
第二节 石油及其加工.....	13	二、吸收法.....	35
第三节 天然气及其加工.....	20	三、吸附法.....	37
第四节 农副产物的综合利用.....	21	四、各种气体分离方法的比較.....	40

第二篇 以烷烃为基础的合成

第三章 烷烃的卤化产品.....	42	二、四氟乙烯的生产.....	61
第一节 烷烃氯化的一般問題.....	43	第四章 烷烃的氧化产品.....	62
一、热氯化.....	44	第一节 烷烃氧化的机理及某些規律.....	62
二、光氯化.....	45	第二节 甲烷直接氧化制甲醛.....	65
三、催化氯化.....	47	第三节 其它烷烃的氧化产品.....	71
第二节 甲烷氯衍生物的生产.....	48	一、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷的氧化.....	71
一、甲烷的綜合氯化.....	49	二、高級脂肪酸的生产.....	73
二、甲烷直接氯化生产四氯化碳.....	54	第五章 氢氰酸的生产.....	78
第三节 烃类氯衍生物的生产.....	56	第六章 低級烷烃的硝化.....	85
一、氯甲烷的生产.....	59		

第三篇 以烯烃为基础的合成

第七章 烯烃的生产.....	92	一、乙醛加氢生产乙醇.....	115
第一节 乙烷和丙烷热解生产乙烯.....	98	二、乙烷氧化生产乙醇.....	116
第二节 乙醇脱水生产乙烯.....	101	三、乙醚水合生产乙醇.....	117
第三节 从 C_4 馏分中分离异丁烯.....	102	第九章 丁二烯及异戊二烯的生产.....	117
第八章 乙烯水合生产乙醇.....	104	第一节 丁二烯的生产.....	117
第一节 乙烯間接水合生产乙醇.....	105	一、由列別捷夫法用乙醇合成丁二烯.....	119
第二节 乙烯直接水合生产乙醇.....	110	二、由丁烷和丁烯脱氢合成丁二烯.....	127
第三节 其它方法生产乙醇.....	115	三、由乙炔合成丁二烯.....	143

第二节 异戊二烯的生产	147
-------------------	-----

一、蒽烯裂化	148
--------------	-----

二、法伏尔斯基法	148
----------------	-----

三、异丁烯与甲醛缩合	150
------------------	-----

四、异戊烷和异戊烯的脱氢	150
--------------------	-----

第十章 氯乙醇、环氧乙烷及乙二醇的 生产	151
-------------------------------	-----

第一节 氯乙醇的生产	151
------------------	-----

第二节 环氧乙烷的生产	155
-------------------	-----

一、由氯乙醇生产环氧乙烷	157
--------------------	-----

二、乙烯直接氧化生产环氧乙烷	159
----------------------	-----

第三节 乙二醇的生产	165
------------------	-----

一、氯乙醇水解生产乙二醇	166
--------------------	-----

二、环氧乙烷水合生产乙二醇	167
---------------------	-----

三、由二氯乙烷水解生产乙二醇	170
----------------------	-----

第十一章 烯炔的氯化及甘油的生产 ..	171
---------------------	-----

第一节 烯炔氯化的一般规律	171
---------------------	-----

第二节 二氯乙烷的生产	173
-------------------	-----

第三节 氯丙烯的生产	175
------------------	-----

第四节 甘油的生产	177
-----------------	-----

第十二章 烯炔的调节聚合反应	181
----------------------	-----

第一节 调节聚合反应的基本原理	181
-----------------------	-----

第二节 乙烯与四氯化碳的调节聚合反 应及其应用	182
----------------------------------	-----

緒 論

基本有机合成工业是有机化学工业中最重要的部門之一，它的任务是：利用最简单而便宜的可大量供应的原料(例如煤、石油和天然气等)通过各种化学方法，合成一系列重要的有机产品，主要是最基本的脂肪族烃类、卤代物、醇类、醛类、酮类、羧酸及其衍生物、含氮或其他元素化合物，以及部分芳香和脂环族化合物等。其中某些产品本身即为成品，具有独立用途而直接得到应用，例如作为制取油漆和涂料、提取脂肪、抽提放射性元素及其他工业部門中大量应用的溶剂、萃取剂以及抗冻剂、冷冻剂、增塑剂、潤滑剂和洗滌剂等。更大量的产品是作为原料，经过进一步加工可得到更有价值的有机产品，其中最主要的是高分子合成材料——合成橡胶、塑料、合成纤维、成膜物质和离子交换树脂等。在现代，这些合成材料，不只单纯作为天然材料的代用品以大量供给国民经济各部門的需要，而且在某些性能方面比天然材料更为优越。只有充分发展基本有机合成工业，才能为大力发展合成材料工业提供充分的物质基础。

因此，基本有机合成工业同国民经济各部門間的关系愈来愈密切，已成为一支不可缺少的强大的工业体系，它的成长与壮大，为农业、工业、交通运输业等，尤其是有机化学工业的发展提供了物质条件。同时，在我国贯彻国民经济的发展以农业为基础、以工业为主导的方针指导下，基本有机合成工业对支援农业也起着重大的作用，不仅为农业“四化”所使用的合成材料(橡胶、塑料制品)以及杀虫剂、除莠剂和植物生长刺激素等提供原料；而且，更有深远意义的是，基本有机合成工业还可以代替农业为国民经济部門提供各种原料，减少了农作物，特别是食用作物的消耗(例如以合成酒精代替粮食发酵制造酒精)，从而节省了粮食和可食用的油类，有助于不断改善人民的生活。最后，基本有机合成工业还为国防及尖端技术部門提供急迫需要的新产品(例如特种溶剂、高能燃料及特殊性能的合成材料等)。因此，基本有机合成工业的发展状况在一定程度上可反映出—个国家的工农业水平、国防力量及科学技术发达的程度。

在自然界中，蕴藏着大量丰富的煤、石油、天然气等天然资源，以往大部分仅当作燃料烧掉，未能获得充分利用，这是一种极大的浪费。随着科学技术的进步和生产的发展，日益要求把这些资源有效地加以综合利用，这就更加促进了基本有机合成工业的发展。

近年来，基本有机合成工业有了飞跃的发展，这一点还可以从全世界基本有机合成产品的总产量的增长情况表现出：

年 代	1925	1937	1950	1955	1957
产量(万吨)	40	200	900~1000	1200~1300	1500~1800

在社会主义国家里，基本有机合成工业一向被列为重要的工业部門，而且在以很快的速度发展。

在我国，发展基本有机合成工业，更具有其显著的意义。我国是一个人口众多，幅员广阔的大国，蕴藏着丰富的天然资源。我国是煤儲藏量最大的国家之一，又拥有丰富的石油气和天然气，广大农村也可提供各种农副产品。这些资源的特点是数量大、品种多和分布

广。这就为工业生产提供了多种原料来源,也决定了这门工业的多种生产路线及多种工艺技术,为高速度发展我国基本有机合成工业提供了雄厚的物质基础和创造了极为有利的条件。

但是,在旧中国,由于帝国主义、封建主义和官僚资本主义的压榨和掠夺,基本有机合成工业几乎是一个空白点。

新中国成立后,党和政府一贯重视基本有机合成工业的发展。早在第一个五年计划期间,就为这门工业的建立进行了一系列的准备工作,随着社会主义建设高速度发展的迫切需要,在第二个五年计划期间,发展了基本有机合成工业的生产;在建立专业研究机构及大量培养本专业的技术人材方面也获得了很大成就。

在党的总路线的光辉照耀下,全国人民为迅速改变“一穷二白”的落后面貌,树雄心,立壮志,自力更生,发奋图强,在基本有机合成工业中,坚持执行了一整套“两条腿走路”的方针,并在生产中开展了技术革新和技术革命运动,获得了生产上的持续大跃进,克服了许多困难,写下了我国基本有机合成工业史上新的一页,给今后进一步发展基本有机合成工业打下了基础。

基本有机合成工业的特点是产品的适应性强,用途广而所用原料又都是很容易得到的,因此它的生产具有很大的经济意义。它的产品品种多,生产方法和工艺流程也较复杂,同时生产多在特殊的设备内进行,例如许多反应要在高温、高压、低温、真空及一定的催化剂存在下进行,因此基本有机合成工业生产,对技术的要求是较高的。由于所用原料和所得产物大部分是易燃、易爆和有毒物质,对防火保安、操作方法、工艺流程和设备等都有特殊要求。由于大部分反应的副产物多,使产物中组成复杂,产品的分离往往要采用特殊的蒸馏、萃取、超吸附等先进化工技术,因此基本有机合成部门又是现代先进技术和化工过程的理论研究与应用的中心。

“基本有机合成工艺学”综合地运用了各种基础理论和专业知识,针对重要的典型产品,探讨其反应机理,各种外界因素对反应进行的方向和程度的影响,并根据这些因素来选择最佳的反应条件。在书中讨论了各种工艺流程及流程的组织原则,生产设备和这些设备的特点。在讨论中,对生产同一产品的各种可能的途径、方案,作了较全面的比较。通过对本书的学习,使学生从中了解和掌握基本有机合成工业生产的各种工艺技术、发展过程及今后发展方向。在学习本书时,不仅要很好地应用和引证已学的理论知识,也要很好地把理论知识与生产实践密切结合起来。

第一篇 基本原料概論

第一章 生产基本有机合成产品的原料

各种含碳的天然物质可作为生产基本有机合成产品的原料,属于这类物质的有天然气、石油、煤和各种农副产品,当然在生产基本有机合成产品时也会用到各种无机物,如无机酸、碱、氢、氧等,这些物料属于无机工艺范畴,这里不拟讨论。以非食用原料代替食用原料(粮食、脂肪等)是发展基本有机合成工业的方向。在我国有着极其丰富的天然气、石油及煤炭资源,这就为基本有机合成工业的发展准备了必要的原料。同时由于人民公社的巩固发展,提供了相当大量的农副产品,因此,在我国利用农副产品作为基本有机合成工业原料也具有极重要的意义。这里,我们分别介绍天然气、石油、煤和农副产品等原料。

第一节 煤及其加工

煤是自然界蕴藏量很多的资源,全世界固体燃料的储藏量约为十亿吨;若每年开采100亿吨,则尚可开采1000年。由此可见,从资源的储备考虑,煤炭的综合利用具有重大的意义。

我国是煤矿资源极为丰富的国家,煤田遍布全国。解放以来煤炭工业有飞速的发展,煤产量已超过了英国,1960年我国煤的产量继续有了高速度发展,产量已跃居世界第二位。

随着我国经济建设事业的全面大跃进,节约煤炭的问题具有重大的意义。将煤直接用作燃料是最不经济的,其热能利用效率很低;因此煤的综合利用问题,是一个对国民经济和人民生活发生深远影响的问题,但也是一个很复杂的问题。煤一经综合利用,便身价提高百倍,并可获得大量的化工原料,因而在石油和天然气资源贫乏的地区,可以以煤为基本原料,建立和发展基本有机合成工业。

将煤加工以获得基本有机合成的原料的基本方向是:1. 焦化与半焦化;2. 气化;3. 加氢;4. 与石灰熔融生产碳化钙。

一、煤的焦化与半焦化

焦化的主要目的是获得炼铁所必需的冶金焦,每年炼焦用煤的数量很大。焦化过程是在不通空气的情况下,将煤加热至 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$,此时挥发组份由煤中逸出,挥发组份经处理后分别得到煤焦油、氨、粗苯和焦炉气。

粗苯精馏后得到精苯,后者是有机合成工业的基本原料之一。高温焦油用分馏的方法分离成若干馏份,再把每个宽馏份分离成工业制品。各馏份及从高温焦油得到的工业制品如表1-1所示。

煤焦油中含有400多种化合物,到目前为止具有实用价值的仅甲苯、萘等二十种左右,其量仅占高温焦油总量之百分之十几。占总量80%以上的物质,其利用方式尚处于低级阶段。

表 1-1 分离煤焦油所得产品

油 别	馏出温度(°C)	比 重	百分含量	主 要 成 分
輕 油	170 以下	0.91~0.95	約 2.0	粗苯、粗甲苯、二甲苯、苯腈呋喃、茚等
中油及重油	170~270	0.95~1.06	約 28.1	萘、甲萘、二甲萘、茈、蒽醌、甲酚等
蒽 油	270	1.06~1.10	約 12.9	菲、蒽、吡啶等
残渣(瀝青)	—	—	約 57.0	

怎样使数量龐大的大分子和杂环化合物以及杂酚油、瀝青等产品,在有机合成工业中得到广泛合理的利用,是一项迫切的具有世界意义的科学技术問題。現在我們仅就焦油中已具有实际意义的化合物的应用問題,作一討論。

1. 純苯 純苯是生产苯乙烯、苯酚、合成洗滌剂,滴滴涕等重要化合物的主要原料之一。日本于 1959 年中苯分配利用情况如表 1-2 所示。

表 1-2 1959 年日本苯分配利用情况(%)

苯 酚	苯 乙 烯	尼 龙	染料及中間体	666	滤料溶剂	其 它	总 計
35.3	14.4	4.3	27.7	8.7	2.4	7.2	100

苯酚、苯乙烯、順丁烯二酸酐均为塑料工业上主要单体,苯乙烯則是丁苯橡胶的单体之一,滴滴涕与 666 均为应用最广的农药,其它产品也均有相应的重要用途。

2. 甲苯 可用做溶剂,航空汽油添加剂及合成炸药和有机合成的原料(例如合成炸药 T. N. T., 对苯二甲酸,对叔丁基安息香酸等)。

3. 二甲苯 二甲苯是油漆、油墨和农药的溶剂,三种异构体的氧化产物均很重要,邻苯二甲酸酐大量用于塑料工业,对苯二甲酸是制取聚脂纖維特丽倫的原料,間苯二甲酸是制备醇酸树脂和超聚酰胺所需的原料。

4. 酚类 主要是甲酚(約 60%)和苯酚(約占 20%)。主要用于生产酚醛树脂,也用于合成纖維、医药和洗滌剂。

5. 萘 大部分用于生产邻苯二甲酸酐和 α -萘酚,也用来合成其它染料中間体和防蛀剂。

6. 吡啶 可与乙炔反应合成乙烯吡啶,用后者生产的塑料具有某些特点。

7. 吡啶 可合成乙烯吡啶,与丙烯腈聚合成性能良好的合成纖維。部分代替苯乙烯与丁二烯共聚制取的丁苯橡胶彈性大大改进。

除高温焦化外,低温焦化过程也广泛采用。低温焦化又称半焦化,是在 400~650°C 将煤干餾,所用原料主要是泥煤、褐煤和腐泥煤及烟煤,其主要目的是为了获得低温焦油,它是生产液体燃料的原料。同时也得到气体产物及固体产物,半焦通常用作气化原料。

低温焦化的原料来源广泛,可利用劣质煤,我国高揮发份煤很多,最适于采用这种加工方法。低温焦油,可提取作化工原料,其大致組成(%)如下:

酸性油(高級酚較多)	不飽和烴	芳烴	飽和烴	碱性油
34~43	6~16	19~20	22~24	2~4.8

近年来工业上已采用了快速的低温干餾方法(固体热载体法),可在 5~8 分钟內完成,焦油及气体的质量均比旧法为高,气体中烯烴含量大为增加。

在所有燃料加工过程中都得到气态物质。气体的产率以及气体的組成均随着原料的性

质、操作条件、焦炉的构造有很大的变动。这里只能提出同一种煤在不同的热加工过程中所得气体的产率以及组成做例子。庫司托夫所发表的数据如表 1-3 所示。

表 1-3 煤热加工时所得气体的组成

过 程	气体产量 (米 ³ /吨)	气 体 组 成 (体 积 %)						
		H ₂	CH ₄ 及其 同系物	不饱和烃	CO	CO ₂	O ₂	N ₂
半 焦 化	120	31	55	4	4	3	0.5	2.5
中 温 焦 化	200	45	38	3.5	5	4	0.5	4
焦 化	300	52	25	3	8	4	0.5	7.5

根据庫司托夫的数据,某些炼焦化学工厂对焦炉气进行了詳細分析,其結果如表 1-4。

表 1-4 焦炉气的詳細成份

組 分	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	高級烴	CO	N ₂ , CO ₂ , H ₂ S
含量 (体积%)	57.5	29.2	2.5	1.35	0.29	0.11	0.18	0.04	0.13	5.8	3.2

中温焦化及半焦化所得的气体均含有較多的高级烴以及較少量的氫与甲烷;同时,温度愈低,复杂烴的相对产率愈高。

由这些数据可以作出結論:煤热加工时所得的气体不仅可以供加热之用(在不久以前就是这样利用的),而且还可作为合成的原料。首先引起注意的是在焦炉气中有大量的氫,这对于合成氨工业有很大的意义,因为合成氨工业需要大量的氫气。从 1925 年起焦炉气的氫主要用在这一工业。为了分离焦炉气而获得純粹的氫气,建立了許多气体分离的设备,在这些设备中作为副产品而获得的是甲烷馏份及乙烯馏份,这两个馏份都是基本有机合成工业的貴重原料。这些馏份的组成可以用表 1-5 的数据来说明。

表 1-5 分离焦炉气时所得的烴类馏份的组成

馏 份	产率(以气体 計算),%	組 成 (体 积 %)					
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H ₂	CO	N ₂ , O ₂
甲 烷 馏 份	27~30	75~85	1	—	2~4	8~10	4.5~9
乙 烯 馏 份	3~3.5	40~50	32~42	5~6	2	2~4	2.5
丙 烯 馏 份	0.15	含有乙烯、乙烷、丙烯以及其他烴类					

若将所引用的全部实际材料加以綜合則不难算出,一座年产 100 万吨煤的炼焦设备可以得出不少于 4000~5000 吨的乙烯,故整个炼焦化学工业可以保证获得很大数量的乙烯。此处还可以获得比乙烯数量大約多十倍的甲烷。因此,焦炉气可以并且应该是基本有机合成工业重要原料来源之一。

二、煤 的 气 化

气化是固体燃料的另一重要加工方法,其主要目的是由固体燃料制取气体原料。

这一过程是以用氧或含氧化合物(水蒸汽、二氧化碳)使燃料中的碳部分氧化为基础的,其結果是获得含有許多一氧化碳和氫的气体。这些气体广泛地用作合成烴类、醇类以及醛类的原料,它們在化学工业中的用途正在日益扩大。

一般說来, 气化过程就是将空气、水蒸汽、氧气或水蒸汽与空气的混合物吹过灼热的煤层。按所用氧化剂的不同, 所得气体有相应的名称。用空气进行原料的气化时得空气煤气; 用水蒸汽时得水煤气; 用氧时得氧气吹风煤气; 而用蒸汽与空气的混合物时则得混合煤气。

自然, 这些煤气的組成彼此是有很差别的。不考虑被气化的燃料的性质, 这些气体的組成可以表 1-6 的数据来说明。

表 1-6 燃料气化时所得各种气体的組成

气体名称	各組分的含量 (气体体积%)							
	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	不饱和烃	O ₂	N ₂	H ₂ S
空气煤气	24~28	2~4	6~8	0.5~1.0	—	—	62.8~63.0	0.2~0.5
水煤气	32~38.5	48~50	6~7.5	0.5~4.7	0.0~0.9	0.2	4.8~6.4	0.3~0.4
混合煤气	26.5~27.5	13~13.5	5~5.5	0.5~2.3	0.0~0.3	0.2	50.4~52.6	0.17~0.3
氧吹风煤气	35.2	17.5	17.2	0.5	0.0	—	9.4	0.2

这些气体除掉杂质以后可以直接用于各种合成, 空气煤气用于以一氧化碳为基础的合成, 而其他的煤气则用于以一氧化碳及氢为基础的合成。在后者的情况下, 有时要求 H₂ 含量较高的气体, 例如在常压和中压下合成烃类 (发动机燃料) 时便是如此。这种气体称为合成气。为了生产合成气, 須采用特殊的过程, 即将半焦化过程和应用水蒸汽的气化过程結合在一起。这样所得的合成气的組成是: CO 28%; H₂ 56%; CO₂ 12%; CH₄ 2%; N₂ 2%。

用 CO 及 H₂ 为基本原料, 应用不同的催化剂和操作条件可以合成烃类、醇类、醛类等一系列重要产品。这些过程目前已获得了重要意义。

必須指出, 由 CO 及 H₂ 合成液体燃料的过程中作为副产品得到的有低级饱和烃和不饱和烃: 丙烷、丙烯、丁烷、丁烯等。它們的产率达被加工气体的 15%。这些气体也是基本有机合成工业的宝贵原料。

三、煤和焦油的加氢

人造液体燃料的方法之一为煤或焦油的高压加氢, 焦油由劣质煤及油頁岩的低温干餾获得。煤加氢可得 60% 的汽油, 焦油加氢可得 73~79% 的汽油, 因而使用这种方法便可大大扩充发动机燃料的来源。

表 1-7 几种燃料碳氢比

物 质	碳(%)	氢(%)	碳 氢 比
汽 油	84.6	15.3	5.5
石 油	86	13.3	6.5
頁 岩 焦 油	85.06	12.67	6.75
煤 焦 油	86.6	7.5	11.5
煤	81	5.2	15.6

几种燃料的碳氢比列于表 1-7, 由此可見加氢的主要目的是使产物中氢的含量增高, 从而改变其性能。其次是含硫、氧、氮等化合物相应地被轉化为硫化氢、水和氨, 从而改善燃料的质量。加氢 (破坏加氢) 过程中发生裂解反应、加氢反应 (此二者是主要的)、环化异构化反应等。

加氢过程一般分成几个阶段, 第一步为液相加氢, 是将煤糊 (煤粉悬于重油等溶剂) 或焦油在 390~490°C 在适当的压力下 (一般在 300~700 大气压, 由加氢原料而定) 在粉状催化剂作用下与氢反应。产物經两次节流膨胀分去气体产物, 当压力从操作压力降至 25~40 大气压时, 析出溶解度最小的气体: 氢、甲烷、一氧化碳、氮等, 这种气体被称为贫气; 当压力

进一步降至 1~3 大气压时, 则析出富气。富气基本上由烃类——乙烷、丙烷及丁烷所组成。从液体中蒸出沸点为 300~350°C 的干馏份, 作为进一步气相加氢的原料。气相加氢分两步来进行: 加氢预饱和及加氢裂化。加氢预饱和的目的是进一步脱除杂质和使不饱和烃饱和。两步气相加氢是在 200 气压及固定床催化剂上进行的。钨和钨的化合物是常用的催化剂。

表 1-8 给出了贫气和富气的组成, 这些气体经分离后, 可以得到基本有机合成工业上的原料, 氢气可返回作加氢原料使用。

表 1-8. 贫气和富气的组成

组 分	大 致 的 组 成 (体 积 %)	
	贫 气	富 气
H ₂	61.50	7.86
N ₂	6.25	1.87
CO	3.03	0.65
CH ₄	20.16	8.74
C ₂ H ₆	5.76	14.52
C ₃ H ₈	2.23	25.68
C ₄ H ₁₀	0.33	26.37
C ₅ H ₁₂	0.14	11.38
CO ₂	0.24	0.53
H ₂ S	0.22	1.69
NH ₃	0.22	0.71

四、煤与石灰熔融生产碳化钙

对煤加工以制取基本有机合成的原料, 另一个方法就是制造碳化钙, 它是生石灰与无烟煤和焦炭共同在电炉中熔融而制得。由电炉中制得的工业碳化钙不是纯粹的碳化物, 其中含有不少杂质, 工业用碳化钙的近似组成如下:

组 分	含 量, (%)
碳 化 钙	77.84
氧 化 钙	16.92
氧 化 镁	0.06
氧 化 铁 和 氧 化 铝	2.00
二 氧 化 硅	2.65
硫 (S)	0.08
磷 (P)	0.02
碳 (C)	0.43

碳化钙是生产乙炔的最重要的原料, 我们知道乙炔是广泛地应用于制造各种重要有机化合物的工业中的。此外在 1000~1200°C 时使粉末状的碳化钙与氮气作用, 可得氰氨化钙, 而氰氨化钙是合成含氮有机化合物的重要原料。

1. 电石的生产 电石亦即碳化钙, 其结构式为 $\text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ 。